

[0012] Moreover, radical polymerization nature monomers other than the above-mentioned radical polymerization nature monomer may also be combined if needed. For example, a hydroxyl-group content monomer, for example, 2-hydroxy acrylate, 2-hydroxy methacrylate, Polyethylene-glycol acrylate and an amide group content monomer, for example, acrylamide, Methacrylamide and a methylol radical content monomer, for example, N-methylol acrylamide, Dimethylol acrylamide and an alkoxy methyl group content monomer, for example, N-butoxy methylacrylamide, N-MECHIKISHI methylacrylamide and an epoxy group content monomer, for example, glycidyl acrylate, The monochrome, diester, for example, the maleic-acid monochrome, or dibutyl of glycidyl methacrylate, alpha, and beta-ethylene nature partial saturation dicarboxylic acid, Fumaric-acid monochrome or dioctyl, and vinyl ester, for example, vinyl acetate, Propionic-acid vinyl, unsaturated nitrile, for example, acrylonitrile, a methacrylonitrile, Unsaturated carboxylic acid, for example, a maleic acid, a fumaric acid, an itaconic acid, and an olefin, for example, a butadiene, An isoprene, a chlorine content vinyl monomer, for example, a vinyl chloride, a vinylidene chloride, a chloroprene, a divinyl monomer, for example, a divinylbenzene, polyoxyethylene diacrylate, polyoxyethylene dimethacrylate, etc. can be mentioned.

[0013] In this invention, the radical polymerization nature monomer of the ratio of an epoxy resin and a radical polymerization nature monomer is 40 - 80 weight section to an epoxy resin 20 - 60 weight sections. If thermal resistance and a water resisting property are poor if epoxy resins are under 20 weight sections, and 60 weight sections are surpassed, contact nature will serve as a defect. An epoxy resin is [a radical polymerization nature monomer] 45 - 75 weight section to 25 - 55 weight section preferably.

[0014] Tg of the film obtained from this invention aquosity dispersing element is 10--40 degree C. If 10 degrees C is exceeded, contact nature runs short, adhesive strength becomes poor and adhesive strength is insufficient in less than -40 degrees C. It is 0--30 degree C preferably. The film obtained from this invention has the desirable condition that vinyl polymer and a non-hardened epoxy resin are dissolving. That is, Tg of a film is influenced by the amount of not only the factor of vinyl polymer but the epoxy resin which is dissolving, molecular weight, etc. by dissolving. For example, even if it sets up own Tg of vinyl polymer highly, when there are many epoxy resin additions, Tg of a film falls according to the plasticization effectiveness. The reverse is also possible. Therefore, the presentation ratio of a radical polymerization nature monomer is set up by Tg of the film under epoxy resin compatibility. However, the optimal range of a radical polymerization nature monomer is suitably determined seen from KOTANKUTO nature, the thermal resistance after epoxy resin hardening, and a waterproof field.

[0015] The presentation ratio of a. aromatic series unsaturated compound which is the desirable component of this invention, b.alpha, the alkyl ester of C1-C12 of beta-partial saturation monocarboxylic acid and c. acrylic acid, and/or a methacrylic acid is desirable, and, for a. aromatic series unsaturated compound, the alkyl ester of C1-C12 of b.alpha and beta-partial saturation monocarboxylic acid is [c. acrylic acid and/or a methacrylic acid] 0.1 - 20 % of the weight 20 to 80% of the weight 20 to 80% of the weight.

[0016] Tg of this invention was measured by part for programming-rate/of 10 degrees C from -100 degrees C using the differential scanning calorimeter. Point of inflection of the obtained data was set to Tg, and, as for a certain case, point of inflection set two or more point of inflection by the side of an elevated temperature to Tg. On the occasion of Tg measurement, what dried the aquosity dispersing element with ordinary temperature or heating was used for the sample. However, in desiccation by heating, since superfluous heating is accompanied by change of Tg, it needs to carry out as promptly as possible.

[0017] The emulsion polymerization in this invention is conventionally performed by the bottom of existence of a well-known emulsion-polymerization technique, i.e., a radical polymerization nature monomer, a radical polymerization initiator, water, and a surfactant. the case, for example, the epoxy resin, and radical polymerization nature monomer of this invention -- beforehand -- a room temperature or warming -- by fully agitating in the bottom, it is made to dissolve in homogeneity and the approach of having added a surface active agent, a dispersant, protective colloid, etc. water, and a radical polymerization initiator to this, and having made it into emulsification dispersion liquid which carries

out an after polymerization is mentioned. The approach of making it carry out emulsification distribution of an epoxy resin and the radical polymerization nature monomer separately besides this approach, and presenting a polymerization, the approach of carrying out emulsification distribution only of the epoxy resin, and carrying out direct polymerization of the radical polymerization nature monomer, etc. are mentioned, and, and it is also made to add separately or can do. [also making the addition approach of a polymerization initiator add together with emulsification dispersion liquid] Even if a radical polymerization nature monomer and an epoxy resin react at the time of an emulsion polymerization It is better not to react preferably.

[0018] In the emulsion polymerization of this invention, it is required to adjust pH in an aquosity medium to 5-8, and to perform it. Addition of for example, an alkali component is mentioned to adjustment of pH, for example, an organic amines compound, such as inorganic alkali compounds, such as dibasic sodium phosphate, a sodium hydrogencarbonate, and a sodium hydroxide, ammonia, and triethylamine, is mentioned. These pH regulators are added so that an emulsion polymerization may be maintained at pH 5-8. If storage stability is not enough if pH is less than five, and pH exceeds 8, it will become easy to start hydrolysis of a monomer etc.

[0019] As a surfactant to be used, there are ionicity and a nonionic surfactant and anionic, cationicity, and both sexes are mentioned as an ionic surfactant. As an anionic surfactant, for example A fatty acid, the sulfate salt of higher alcohol, The sulfate salt of liquid fatty oil, fatty amine, and the sulfate of aliphatic series AMAIDO, The sulfonate of the phosphoric ester of fatty alcohol, and dibasicity fatty acid ester, The sulfonate of an aliphatic series amide, an alkyl allyl compound sulfonate, a formalin condensation naphthalenesulfonic acid salt, etc. are mentioned. As a cationic surfactant, for example, a primary-amine salt, a secondary-amine salt, a tertiary-amine salt, quaternary ammonium salt, pyridinium salt, etc. are mentioned, and for example, a carboxylate mold, a sulfate salt type, a sulfonate mold, phosphate, etc. are mentioned as an amphoteric surface active agent. As a nonionic surfactant, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyoxyethylene alkyl ester, sorbitan alkyl ester, polyoxyethylene sorbitan alkyl ester, etc. are mentioned. Moreover, a reactant surfactant can also be used besides the nonresponsive surfactant mentioned above. As a reactive surface active agent, it has the functional group of radical polymerization nature in a monad. And a sulfonic group, What has a functional group more than the piece chosen from a sulfonate radical, a sulfonate radical, and a sulfonate base, Or it has the functional group of radical polymerization nature in a monad, and has the alkyl ether or alcohol of a polyoxyethylene, polyoxypropylene, and a polyoxyethylene polyoxypropylene complex type. A kind may also have by carrying out these surfactants combining two or more sorts. As a dispersant and protective colloid, a polyphosphate, polyacrylate, an anhydrous MAREIN acid copolymer salt, polyvinyl alcohol, hydroxyethyl alcohol, etc. are mentioned.

[0020] As a polymerization initiator, water solubility and an oil solubility polymerization initiator can be used. As a water-soluble polymerization initiator, for example, persulfate, a peroxide, a water-soluble azobis compound, The redox system of a peroxide-reducing agent etc. is mentioned. As persulfate For example, ammonium persulfate, Potassium persulfate, persulfuric acid NATORIMU, etc. are mentioned. As a peroxide For example, a hydrogen peroxide, t-butyl hydroperoxide, t-butyl par oxymaleic acid, Succinic-acid peroxide is mentioned. As a water-soluble azobis compound For example, 2 and 2'-azobis (N-hydroxyethyl isobutyl amide), - azobis (2-amidinopropane) 2 hydrogen chloride, 2 and 2'4, 4'-azobis (4-cyano pentanoic acid), etc. are mentioned. As a redox system of a peroxide-reducing agent, addition of reducing agents, such as a sodium hydrogensulfite, a sodium thiosulfate, hydroxy methane sulfonic-acid sodium, cuprous salt, and ferrous salt, is mentioned to a previous peroxide. A peroxide, an oil solubility azobis compound, etc. are mentioned as an oil solubility polymerization initiator, benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, etc. are mentioned as a peroxide, and - azobis-2-methyl butyronitrile, and 2 and 2'-azobisisobutyronitril, 2, and 2'2, 2'-azobis-2,4-dimethylvaleronitrile etc. is mentioned as an oil solubility azobis compound.

[0021] Moreover, regulators, such as t-dodecyl mercaptan, n-dodecyl mercaptan, and a low-molecular halogenated compound, a plasticizer, an organic solvent, etc. can be added to before an emulsion polymerization, inside, and the back. Especially polymerization temperature has desirable 30-90 degrees

C at 0-100 degrees C, and is performed under pressurization the inside of an inert atmosphere, the bottom of ordinary pressure, or if needed.

[0022] Although the aquosity resin dispersing element of this invention may be used as it is, in order to stiffen the contained epoxy resin, a curing agent may be blended if needed. As a curing agent, for example, a polyamine system, an acid-anhydride system, phenol resin, the poly mercaptan, a Lewis acid complex, etc. are mentioned. As a polyamine system curing agent, aliphatic series polyamine, alicycle group polyamine, aromatic series polyamine, a polyamide, and a tertiary amine are mentioned, and ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamines, such denaturation articles, etc. are mentioned as aliphatic series polyamine. As alicycle group polyamine, for example, isophorone diamine, menthonaphthene diamine, N-aminoethyl piperazine, diaminohexylmethane, such denaturation articles, etc. are mentioned. As aromatic series polyamine, for example, m-xylylene diamine, diamino diphenylmethane, m-phenylenediamine, diaminodiphenyl sulfones, such denaturation articles, etc. are mentioned. As a polyamide, the condensation article of dicarboxylic acid, such as dimer acid, and previous polyamine is mentioned. As a tertiary amine, imidazole compounds, such denaturation articles, etc., such as the third class amino-group content compounds and such denaturation articles, such as for example, dimethyl benzylamine, 2 and 4, and 6-tris dimethylamino methyl phenol, and an imidazole, 2-methylimidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, 2-phenylimidazole, are mentioned. In addition, cyanogen JIMIDO, adipic-acid JIHIDORAJIDDO, etc. are mentioned as polyamine. As an acid anhydride, phthalic anhydride, an anhydrous tetrahydrophthalic acid, anhydrous hexahydrophthalic acid, methyl cyclohexene-dicarboxylic anhydride, methyl hexahydro phthalic anhydride, and such denaturation articles are mentioned as for example, one functionality, and pyromellitic dianhydride, anhydrous benzophenone tetracarboxylic acid, and such denaturation articles are mentioned as two functionality. As a poly mercaptan to which the phenol resin of for example, a novolak mold, the phenol resin of a resol mold, etc. are mentioned as phenol resin, a condensate, polysulfide, etc. of thioglycolic acid and polyhydric alcohol are mentioned. The amine complex of a boron trifluoride etc. is mentioned as a Lewis acid complex. These curing agents may be combined with a kind or two sorts or more. It is a polyamine system curing agent preferably. As for the addition of a polyamine system curing agent, it is desirable that it is the epoxy group and the equivalent which are contained. When the aquosity resin dispersing element of this invention is used, contact nature is not spoiled even if it is a polyamine system curing agent with many loadings.

[0023] When stiffening the aquosity resin dispersing element of this invention using a curing agent, when applying as adhesives, before applying to adherend, both may be mixed, and the aquosity resin dispersing element of this invention can be applied to one adherend, a curing agent can be applied to another adherend, and the approach of piling up the spreading side of these both adherends and mixing can also be used. Especially the latter approach has the advantage which can aim at extension of working life.

[0024] After hardening of the aquosity resin dispersing element of this invention vaporizes water with ordinary temperature or heating, it may advance hardening in ordinary temperature, and may advance hardening with heating. Moreover, hardening may be advanced for adherend with lamination, ordinary temperature, or heating, without vaporizing water. To the aquosity resin dispersing element of this invention, a tackifier and a rubber component may be added if needed. As a tackifier, synthetic system tackifiers, such as natural system tackifiers, such as for example, a rosin system, a rosin derivative system, a terpene resin system, and a terpene derivative system, and a petroleum resin system, a styrene resin system, a cumarone-indene-resin system, a phenol resin system, a xylene resin system, etc. are mentioned. As for these tackifiers, it is desirable to add in the form of moisture powder or a water solution. Liquefied nitrile rubber, silicone rubber, etc. are mentioned as a rubber component. Moreover, in order to raise hardenability ability further, amino resin, such as melamine resin, a urea-resin, and benzoguanamine resin, may be added. Moreover, a germicide, antiseptics, a defoaming agent, a plasticizer, pH regulator, etc. may be added.

[0025] The aquosity resin dispersing element of this invention can be used for adhesives, and a binder can be used for a coating, printing ink, gas barrier nature wrapping, a converted paper, a textile finishing

agent, a building material, etc. from the first. As adhesives, adhesion of cloth, such as metals, such as wood, a plywood, a particle board, plaster board, iron, and aluminum, plastic film, plastic foam, a nonwoven fabric of plastics, leather, cotton, and hemp, a glass fiber, a glass fabric, FRP, etc. is mentioned. A tape, a label, wallpaper, flooring, etc. are mentioned as a binder field, concrete, wood, a metal, floor polish, etc. are mentioned as a coating field, a nonwoven fabric, a carpet, an electrostatic-flock-printing cloth, a laminating cloth, a tire cord, etc. are mentioned as a textile finishing agent, and a sealing material, latex cement, a water blocking material, etc. are mentioned as a building material.

[0026]

[Example] The example of this invention is explained below. In addition, especially, as long as there is no assignment, the section is taken as weight criteria.

[0027]

[Examples 1-12 and the examples 1-5 of a comparison]

(1) In the mixture 100 section of the radical polymerization nature monomer and epoxy resin which are shown in the adjustment (adjustment of emulsion of examples 1-12) table 1 of an emulsion, the 25% water-solution 8 section of emulgen 950 (polyoxyethylene nonylphenyl ether by Kao Corp.), the 25% water-solution 4 section of REBENORU WZ (polyoxyethylene nonylphenyl ethereal sulfate sodium by Kao Corp.), the ammonium persulfate 0.2 section, and the distilled water 43 section were added, it agitated by the homomixer in it, and the pre emulsification object was produced in it. 10% water solution of a sodium hydroxide was added so that pH might be set to 7 in this pre emulsification object. The distilled water 40 section and the 25% water-solution 2 section of emulgen 950 are independently taught to a flask with an agitator, a temperature up is carried out to 80 degrees C, and what dissolved the ammonium persulfate 0.1 section in the water 5 section is added. Continuation dropping is carried out covering said pre emulsification object over this for 4 hours. What dissolved the ammonium persulfate 0.05 section in the water 5 section after that was added, and the polymerization was continued at this temperature for 1 hour. It cooled to 30 degrees C or less after that, and the emulsion of 50% of solid content was obtained. The viscosity after a polymerization and Tg after emulsion desiccation are collectively shown in Table 1.

[0028] (Adjustment of the emulsion of the examples 1-5 of a comparison) The emulsion polymerization was performed for the mixture of the radical polymerization nature monomer and epoxy resin which are shown in Table 2 by the same approach as an example, and the emulsion was obtained. The viscosity after a polymerization and Tg after emulsion desiccation are collectively shown in Table 2. The example 5 of a comparison performed the polymerization without setting pH of a pre emulsification object to 7, and it adjusted pH to 7 after the polymerization. pH of a pre emulsification object was 4.

(2) Curing agent Ancamine 2075 (40phrs [as opposed to / A. C. / a denaturation alicyclic polyamine made from I. Japan RIMITTEDO addition epoxy resin]) of marketing to the emulsion obtained in the evaluation approach and the examples 1-12 of a combination example with an evaluation result a. curing agent, and the examples 1-5 of a comparison, Churning mixing was carried out at a rate which shows Ancamine 1769 (25phrs [as opposed to / A. C. / the denaturation aliphatic series polyamine addition epoxy resin made from I. Japan RIMITTEDO]), and 2-methylimidazole (they are 5phrs to an addition epoxy resin) in Table 3 and Table 4, and the combination article was obtained.

[0029] b. The approach of showing the evaluation above-mentioned combination article of adhesive ability below estimated adhesive ability. The result is shown in Tables 5-6.

After spreading / adhesion thickener adjusts the viscosity of a combination article to 5000cps, it applies to a plywood and the No. 9 canvas of 1 inch width of face using wire bar #75, and is made to dry at 20 degrees C for 20 minutes. The field which the combination article dried after that was made to go and come back to lamination and a 4.5kg roller twice.

[0030] After making it rival in initial adhesion strength, 180-degree HAKURI strength was measured with the tensilon hauling testing machine using the sample left at 20 degrees C for 1 hour. inch is judged in 2.0kg / or more to be success. The hauling rate was made into 50 mm/min.

After making it rival in the adhesion strength after care of health, 180-degree HAKURI strength was measured with the tensilon hauling testing machine using the sample left at 20 degrees C on the 7th.

inch is judged in 4.0kg /or more to be success. The hauling rate was made into 50 mm/min. [0031] 200g weight was pulled in the direction of 90 degree under 60-degree-C ambient atmosphere, the sample left at 20 degrees C after heat-resistant ***** on the 7th was considered as success, if weight did not fall after 24-hour neglect, and in fall, it was judged to be a rejection. Weight was attached to the canvas side.

c. Only the storage stability evaluation emulsion was left for two weeks in 50-degree C oven, and the initial bonding strength after neglect was measured. A result is shown in Table 7. The rate of change of the initial bonding strength before and behind neglect judges 80% or more to be success.

[0032]

[Table 1]

| | 実施例 | | | | | | | | | | | |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| エポキシ樹脂A | 20 | 40 | 60 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | | | 20 |
| B | | | | | | | | | | 30 | | |
| C | | | | | | | | | | | 30 | |
| D | | | | | | | | | | | | 20 |
| (S t) | 24 | 18 | 12 | 12 | 26 | 14 | 18 | 24 | 18 | 21 | 21 | 18 |
| MMA | | | | | | 4 | | | | | | |
| EA | : | | | | | | 20 | | | | | |
| (n-B A) | 53 | 40 | 27 | 46 | 32 | 40 | 20 | | 40 | 47 | 47 | 40 |
| 2-E HA | . | | | | | | 34 | | | | | |
| (MAA) | 3 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| HEMA | | | | | | | | 1 | | | | |
| 粘度 (C P S) | 4000 | 3500 | 3500 | 3600 | 4500 | 5000 | 4500 | 3800 | 3000 | 3800 | 3900 | 3500 |
| T g (°C) | -18 | -20 | -22 | -34 | -3 | -19 | -8 | -18 | -20 | -16 | -14 | -16 |

エポキシ樹脂A：旭チバ（株）製 アラルダイトA E R 2 6 0

ビスフェノールA型 エポキシ当量190

エポキシ樹脂B：旭チバ（株）製 アラルダイトA E R 2 8 0

ビスフェノールA型 エポキシ当量250

エポキシ樹脂C：旭チバ（株）製 アラルダイトA E R 6 0 7 1

ビスフェノールA型 エポキシ当量450

エポキシ樹脂D：ダウケミカル日本（株）製 D. E. N. 4 3 8

フェノールノボラック型 エポキシ当量180

S t : スチレン、MMA : メチルメタクリレート、EA : エチルアクリレート

n-B A : n-ブチルアクリレート、2-E HA : 2-エチルヘキシリルアクリレート

MAA : メタクリル酸、HEMA : ヒドロキシエチルメタクリレート

[0033]

[Table 2]

| | 比較例 | | | | |
|------------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| エポキシ樹脂A | 10 | 80 | 40 | 40 | 40 |
| S t | 27 | 6 | 12 | 32 | 18 |
| n-B A | 60 | 13 | 46 | 26 | 40 |
| MAA | 3 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 粘度 (C P S) | 4500 | 3000 | 3400 | 5000 | 2500 |
| T g (°C) | -16 | -24 | -44 | 14 | -22 |

[0034]

[Table 3]

| | A 1 | A 2 | A 3 | A 4 | A 5 | A 6 | A 7 | A 8 | A 9 | A 10 | A 11 | A 12 | A 13 | A 14 |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| 実施例 1 | 100 | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | 100 | | | | | | | | | | | 100 | 100 |
| 3 | | | 100 | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | 100 | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | 100 | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | 100 | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | 100 | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | 100 | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | 100 | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | 100 | | | | |
| 11 | | | | | | | | | | | 100 | | | |
| 12 | | | | | | | | | | | | 100 | | |
| 硬化剤 1 | 4 | 8 | 12 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 6 | 6 | 6 | 8 | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | 5 | |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | 1 |

硬化剤 1 : アンカミン 2075

硬化剤 2 : アンカミン 1769

硬化剤 3 : 2-メチルイミダゾール

[0035]

[Table 4]

| | B 1 | B 2 | B 3 | B 4 | B 5 |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 比較例 1 | 100 | | | | |
| 2 | | 100 | | | |
| 3 | | | 100 | | |
| 4 | | | | 100 | |
| 5 | | | | | 100 |
| 硬化剤 | 1 | 2 | 16 | 8 | 8 |

[0036]

[Table 5]

| | A 1 | A 2 | A 3 | A 4 | A 5 | A 6 | A 7 | A 8 | A 9 | A 10 | A 11 | A 12 | A 13 | A 14 |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| 初期接着強さ | 3.1 | 2.9 | 2.7 | 2.6 | 2.6 | 2.7 | 2.6 | 2.3 | 2.7 | 2.8 | 2.6 | 2.5 | 2.9 | 2.8 |
| 養生後接着強さ | 5.0 | 6.5 | 8.0 | 6.0 | 6.4 | 6.3 | 6.3 | 5.8 | 5.5 | 6.0 | 6.0 | 7.5 | 6.2 | 5.8 |
| 耐熱性 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |

[0037]

[Table 6]

| | B 1 | B 2 | B 3 | B 4 | B 5 |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 初期接着強さ | 3.2 | 1.5 | 1.4 | 0.7 | 2.8 |
| 養生後接着強さ | 3.5 | 8.0 | 4.0 | 1.0 | 6.5 |
| 耐熱性 | 不合格 | 合格 | 不合格 | 不合格 | 合格 |

[0038]

[Table 7]

| | | | | | | | | | | | | | |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 実施例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | |
| 比較例 | | | | | | | | | | | | | 5 |
| 貯蔵安定性 | 9 0 | 9 5 | 9 0 | 8 5 | 9 0 | 8 5 | 8 0 | 8 5 | 9 5 | 9 0 | 9 0 | 8 5 | 2 0 |

[0039]

[Effect of the Invention] As a result of adjusting pH in an emulsion polymerization to 5-8, the water resin dispersing element obtained from this invention does not have the change under storage, and does not have change of the adhesive strength before and behind storage. Moreover, since hardening according [since compatibility is good, contact nature is good, and] to an epoxy resin also advances smoothly compared with the emulsion by ***** with the conventional epoxy resin, it has the engine performance equivalent to solvent system chloroprene adhesives.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The manufacturing method of the aquosity resin dispersing element whose Tg of the film obtained from the aquosity resin dispersing element characterized by consisting of adjusting pH of an aquosity medium to 5-8, and carrying out the emulsion polymerization of the radical polymerization nature monomer 40 containing the (B) acrylic acid and/or a methacrylic acid - the 80 weight sections to the bottom of existence of an epoxy resin 20 - 60 weight sections is 10--40 degree C.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-188605

(43)公開日 平成8年(1996)7月23日

| (51)Int.Cl* | 識別記号 | 序内整理番号 | P I | 技術表示箇所 |
|--------------|------|--------|-----|--------|
| C 08 F 2/44 | MCS | | | |
| 2/22 | MBS | | | |
| 290/06 | MRV | | | |
| C 08 G 59/17 | NHG | | | |
| 59/40 | NKF | | | |

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

| | |
|----------------------------|--|
| (21)出願番号 特願平7-2774 | (71)出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| (22)出願日 平成7年(1995)1月11日 | (72)発明者 大塚 雅彦 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内 (72)発明者 吉富 信子 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内 |

(54)【発明の名称】 水性樹脂分散体の製造法

(57)【要約】

【構成】 (A)エポキシ樹脂20~60重量部と、
(B)アクリル酸および/またはメタクリル酸を含むラジカル重合性モノマー40~80重量部とを乳化重合する際、水性媒体のpHが5~8に調整されていて、かつその水性樹脂分散体から得られるフィルムのTgが10~-40°Cである水性樹脂分散体の製造法。

【効果】 乳化重合中のpHが5~8に調整された結果、貯蔵中の変化もなく、貯蔵前後の接着力の変化がない。また、従来のエポキシ樹脂との粗わせによるエマションに比べ相溶性が良好であるため、コンタクト性が良好でありかつエポキシ樹脂による硬化もスムーズに進行するので溶剤系クロロブレン接着剤と同等性能を有する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ樹脂20~60重量部の存在下に、(B) アクリル酸および/またはメタクリル酸を含むラジカル重合性モノマー40~80重量部を水性媒体のpHを5~8に調整して、乳化重合することからなることを特徴とする水性樹脂分散体から得られるフィルムのTgが10~-40°Cである水性樹脂分散体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は常温または加熱により乾燥させることによって粘着性を発揮し、かつ時間の経過に伴って非粘着性となる性質を与える水性樹脂分散体の製造法に関するものであり、詳しくは乾燥直後に高い接着力を与え、かつ常温でそのまま放置することにより高い耐熱性、耐水性、接着性を発揮する水性の樹脂分散体の製造法に関するものである。

【0002】

【従来技術】近年、省資源、地球環境に優しい材料の開発が進められている。その中でも溶剤系クロロブレン接着剤の代替が積極的に行われている。このクロロブレン接着剤は(1)溶剤乾燥直後の接着力(コンタクト性)が良好である、(2)養生後高結晶性のため接着力が高い、(3)耐熱性、耐水性が良好である、等の特徴を有している。このクロロブレン接着剤の水性化は、例えばクロロブレンゴムのエマルジョン化や、従来からある熱可塑性のアクリルエマルション、ウレタンエマルションの高性能化等が行われているが、コンタクト性と養生後の接着力と耐熱性、耐水性のバランスが図れずまだ満足しうるものはない。

【0003】これに対して従来の熱可塑性エマルション単独ではなく、熱硬化性のエポキシ樹脂との組み合わせによりコンタクト性、養生後の接着力、耐熱性、耐水性のバランスを図る試みがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらエポキシ樹脂のエマルションを単純にブレンドしただけでは、貯蔵中にエポキシ樹脂と残りの重合体成分とが分離したり、エポキシ樹脂エマルションを製造するときに使用される多量の乳化剤が耐水性に影響を及ぼすという欠点があった。これらに対し、例えば特開昭49-106586号報ではエポキシ樹脂存在下で乳化重合を行い分離の問題を解決している。また、特開昭57-115418号報ではエポキシ樹脂の末端を一部アクリロイル基とすることによりアクリルポリマーとの相溶性を改良し、貯蔵中の分離を防ぐとともに性能の向上を図っている。これらの改良により従来の課題はかなり解決されてきているものの、両先行技術で開示されている組成では、エマルションの貯蔵中にエポキシ樹脂のエポキシ基とポリマー中のカルボン酸に由来するカルボキシル基との反応が

2

進行し、その結果貯蔵後の接着力が低下してしまう問題を含んでいた。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するためエポキシ樹脂とラジカル重合性モノマーとの乳化重合につき検討し、特にその際の水性媒体のpHにつき検討を重ね、かつ得られた水性樹脂分散体のフィルムのTgに着目し完成したものである。すなわち、本発明は(A)エポキシ樹脂20~60重量部の存在下に、(B)アクリル酸および/またはメタクリル酸を含むラジカル重合性モノマー40~80重量部を水性媒体のpHを5~8に調整して、乳化重合することからなることを特徴とする水性樹脂分散体から得られるフィルムのTgが10~-40°Cである水性樹脂分散体の製造法である。

10

【0006】以下に本発明を詳細に説明する。本発明で使用されるエポキシ樹脂とは、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物であり、例えばグリシジルエーテル類、グリシジルエステル類、グリシジルアミン類、線状脂肪族エポキサイド類、脂環族エポキサイドなどが挙げられる。

20

【0007】グリシジルエーテル類としては、芳香族グリシジルエーテル、脂肪族グリシジルエーテルが挙げられ、芳香族グリシジルエーテルとしては例えばビスフェノールのジグリシジルエーテル、フェノールノボラックのポリグリシジルエーテル、ビフェノールのジグリシジルエーテルが挙げられる。該ビスフェノールのジグリシジルエーテルとしては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールAなどのジグリシジルエーテルが挙げられ、フェノールノボラックのポリグリシジルエーテルとしては、例えばフェノールノボラック、クレゾールノボラック、プロム化フェノールノボラックなどのポリグリシジルエーテルが挙げられ、ビフェノールのジグリシジルエーテルとしては例えばビフェノール、テトラメチルビフェノールのジグリシジルエーテルが挙げられる。脂肪族グリシジルエーテルとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、テトラメチレングリコールなどのグリシジルエーテルが挙げられる。グリシジルエステル類としては、芳香族グリシジルエステル、脂環式グリシジルエステルなどが挙げられる。芳香族グリシジルエステルとしては、例えばフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などのジグリシジルエステルが挙げられ、脂環式グリシジルエステルとしては例えばヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ダイマー酸などのグリシジルエステルが挙げられる。

30

【0008】グリシジルアミン類としては、例えばテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、トリグリシジルアミノフェールなどが挙げられる。線状脂肪族エポキサイド類と

40

50

3

しては例えば、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油などが挙げられ、脂環族エポキサイドとしては例えば3,4エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3,4エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレートなどが挙げられる。

【0009】エポキシ樹脂は単独で使用してもよく2種類以上を組み合わせてもよい。好ましいエポキシ樹脂は耐熱性、耐水性の観点からグリシジルエーテル類であり、さらに好ましくはビスフェノールのジグリシジルエーテルであり、とくに好ましくはビフェノールA、ビフェノールFのジグリシジルエーテルである。エポキシ樹脂のエポキシ当量は100～10000の範囲ものを用いることができ、常温硬化性、耐熱性、耐水性の観点から好ましくは150～3000であり、さらに好ましくは170～1000である。

【0010】本発明でアクリル酸および/またはメタクリル酸を含むラジカル重合性モノマーとして例えばa. 芳香族不飽和化合物、b. α , β -不飽和モノカルボン酸のアルキルエステル、c. アクリル酸および/またはメタクリル酸等の組み合わせを挙げられる。芳香族不飽和化合物として例えば、ステレン、 α -メチルステレン、ビニルトルエンなどが挙げられる。 α , β -不飽和モノカルボン酸のアルキルエステルとして例えば、アクリル酸またはメタクリル酸のC1～C12のアルキルエステルが挙げられる。アクリル酸またはメタクリル酸のC1～C12のアルキルエステルとしては例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソアプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソアプロピルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレートなどが挙げられる。

【0011】ラジカル重合性モノマーで好ましくはa. 芳香族不飽和化合物、b. α , β -不飽和モノカルボン酸のアルキルエステル、c. アクリル酸および/またはメタクリル酸の組み合わせであり、a. b. cを各々単独で使用してもよく、また各々が2種以上の混合物であってもよい。好ましくは、a. 芳香族不飽和化合物としてはステレンであり、b. α , β -不飽和モノカルボン酸のC1～C12のアルキルエステルとしてはエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートであり、さらに好ましくはブチルアクリレートであり、メタクリル酸である。

【0012】また上記のラジカル重合性モノマー以外のラジカル重合性モノマーも必要に応じて組み合わせて

4

もよい。例えば、水酸基含有モノマー例えば2-ヒドロキシアクリレート、2-ヒドロキシメタクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、アミド基含有モノマー例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、メチロール基含有モノマー例えばN-メチロールアクリルアミド、ジメチロールアクリルアミド、アルコキシメチル基含有モノマー例えばN-ブトキシメチルアクリルアミド、N-メチキシメチルアクリルアミド、エポキシ基含有モノマー例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸のモノまたはジエステル例えばマレイン酸モノまたはジブチル、フマル酸モノまたはジオクチル、ビニルエステル例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、不飽和ニトリル例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、不飽和カルボン酸例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、オレフィン例えばタジエン、イソアレン、塩素含有ビニルモノマー例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、ジビニルモノマー例えばジビニルベンゼン、ポリオキシエチレンジアクリレート、ポリオキシエチレンジメタクリレートなどを挙げることができる。

【0013】本発明においてエポキシ樹脂とラジカル重合性モノマーとの比率は、エポキシ樹脂20～60重量部に対してラジカル重合性モノマーが40～80重量部である。エポキシ樹脂が20重量部未満だと耐熱性、耐水性が不良であり、また60重量部をこえるとコントラクト性が不良となる。好ましくはエポキシ樹脂が25～55重量部に対してラジカル重合性モノマーが45～75重量部である。

【0014】本発明水性分散体から得られるフィルムのTgは10～-40℃である。10℃を超えるとコントラクト性が不足し接着力が不良となり、-40℃未満で接着力が不足する。好ましくは0～-30℃である。本発明から得られるフィルムはビニルポリマーと未硬化エポキシ樹脂とが相溶している状態が好ましい。すなわち、相溶することによりフィルムのTgがビニルポリマーの要因のみでなく、溶解しているエポキシ樹脂の量、分子量等にも左右される。例えば、ビニルポリマー自身のTgを高く設定したとしても、エポキシ樹脂添加量が多い場合その可塑化効果により、フィルムのTgは低下する。その逆もあり得る。したがってラジカル重合性モノマーの組成比は、エポキシ樹脂相溶下でのフィルムのTgによっても設定されるものである。ただし、コントラクト性、エポキシ樹脂硬化後の耐熱性、耐水性の面からみて、ラジカル重合性モノマーの最適範囲は、適宜決定される。

【0015】本発明の好ましい成分であるa. 芳香族不飽和化合物、b. α , β -不飽和モノカルボン酸のC1～C12のアルキルエステル、およびc. アクリル酸および/またはメタクリル酸の組成比は、好ましくはa.

5

芳香族不飽和化合物が20~80重量%、b. α , β -不飽和モノカルボン酸のC1~C12のアルキルエステルが20~80重量%、c. アクリル酸および/またはメタクリル酸が0. 1~20重量%である。

【0016】本発明のTgは示差走査熱量計を用い、-100°Cから昇温速度10°C/分で測定した。得られたデータの変曲点をTgとし、変曲点が2つ以上ある場合は高温側の変曲点をTgとした。Tg測定に際しサンプルは、水性分散体を常温または加熱により乾燥させたものを用いた。但し加熱による乾燥の場合、過剰な加熱はTgの変化を伴うのでできるだけ速やかに行うことが必要である。

【0017】本発明における乳化重合は、従来公知の乳化重合技術、すなわちラジカル重合性モノマー、ラジカル重合開始剤、水、界面活性剤の存在下によって行われる。本発明の場合、例えばエポキシ樹脂とラジカル重合性モノマーとを予め室温または加温下で十分に攪拌を行うことによって均一に溶解させ、これに界面活性剤、分散剤、保護コロイド等と水及びラジカル重合開始剤を加えて乳化分散液としたのち重合する方法が挙げられる。この方法以外にも例えば、エポキシ樹脂とラジカル重合性モノマーを別個に乳化分散させ重合に供する方法、エポキシ樹脂のみを乳化分散させラジカル重合性モノマーを直接重合させる方法等が挙げられ、また重合開始剤の添加方法も乳化分散液と一緒に添加させたり、別個に添加させたりもできる。乳化重合時にラジカル重合性モノマーとエポキシ樹脂とは反応しても、しなくてもよい。好ましくは反応しないほうがよい。

【0018】本発明の乳化重合では水性媒体中のpHを5~8に調整して行うことが必要である。pHの調整には例えばアルカリ成分の添加が挙げられ、例えばリン酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム等の無機アルカリ化合物、アンモニア、トリエチルアミン等有機アミン化合物が挙げられる。これらのpH調整剤は乳化重合がpH5~8に保たれるように添加する。pHが5未満だと貯蔵安定性が充分でなく、pHが8を越えるとモノマーの加水分解等がおこりやすくなる。

【0019】使用する界面活性剤としては、イオン性、非イオン性の界面活性剤があり、イオン性界面活性剤としてはアニオン性、カチオン性、両性が挙げられる。アニオン性界面活性剤としては、例えば脂肪酸、高級アルコールの硫酸エステル塩、液体脂肪油の硫酸エステル塩、脂肪族アミンおよび脂肪族アミドの硫酸塩、脂肪族アルコールのリン酸エステル、二塩基性脂肪酸エステルのスルホン酸塩、脂肪族アミドのスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩、ホルマリン縮合ナフタリンスルホン酸塩等が挙げられ、カチオン性界面活性剤としては例えば第一アミン塩、第二アミン塩、第三アミン塩、第四アンモニウム塩、ビリジニウム塩等が挙げられ、両

6

性界面活性剤としては例えばカルボン酸塩型、硫酸エステル塩型、スルホン酸塩型、リン酸エステル塩等が挙げられる。非イオン性界面活性剤としては例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等が挙げられる。また上記で挙げた非反応性の界面活性剤以外にも反応性の界面活性剤も使用することができる。反応性界面活性剤としては一分子中にラジカル重合性の官能基を有しつつスルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホン酸塩基、スルホン酸エステル塩基から選ばれる一個以上の官能基を有するもの、または一分子中にラジカル重合性の官能基を有しつつポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン複合タイプのアルキルエーテルまたはアルコールを有するものである。これらの界面活性剤は一種でも、また2種以上と組み合わせてよい。分散剤、保護コロイドとしては例えばポリリン酸塩、ポリアクリル酸塩、無水マレイイン酸コポリマー塩、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルアルコール等が挙げられる。

【0020】重合開始剤としては、水溶性、油溶性の重合開始剤が使用できる。水溶性の重合開始剤としては例えば過硫酸塩、過酸化物、水溶性のアゾビス化合物、過酸化物-還元剤のレドックス系等が挙げられ、過硫酸塩としては例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリム、等が挙げられ、過酸化物としては例えば過酸化水素、t-ブチルハイドロパーオキサイド、t-ブチルパーオキシマレイン酸、コハク酸パーオキシドが挙げられ、水溶性アゾビス化合物としては例えば2, 2'-アゾビス(N-ヒドロキシエチルイソブチラミド)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩化水素、4, 4'-アゾビス(4-シアノベンタン酸)等が挙げられ、過酸化物-還元剤のレドックス系としては例えば先の過酸化物に亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム、第一銅塩、第一鉄塩等の還元剤の添加が挙げられる。油溶性の重合開始剤としては例えば過酸化物、油溶性のアゾビス化合物等が挙げられ、過酸化物としては例えばベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等が挙げられ、油溶性のアゾビス化合物としては例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル等が挙げられる。

【0021】またn-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタンや低分子ハロゲン化合物等の分子量調整剤、可塑剤、有機溶剤等を乳化重合の前・中・後に添加することができる。重合温度は例えば0~100°Cで特に30~90°Cが好ましく、不活性雰囲気中、常圧下

または必要に応じて加圧下で行われる。

【0022】本発明の水性樹脂分散体はそのまま用いてもよいが、含有しているエポキシ樹脂を硬化させるために必要に応じて硬化剤を配合してもよい。硬化剤としては例えば、ポリアミン系、酸無水物系、フェノール樹脂、ポリメルカアタン、ルイス酸錫体等が挙げられる。ポリアミン系硬化剤としては脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミン、芳香族ポリアミン、ポリアミド、第三級アミンが挙げられ、脂肪族ポリアミンとしては例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミンやこれらの変性品等が挙げられる。脂環族ポリアミンとしては例えば、イソホロジアミン、メンタンジアミン、N-アミノエチルビペラジン、ジアミノジシクロヘキシルメタンやこれらの変性品等が挙げられる。芳香族ポリアミンとしては例えば、m-キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホンやこれらの変性品等が挙げられる。ポリアミドとしては例えばダイマー酸等のジカルボン酸と先のポリアミンとの縮合品が挙げられる。第三級アミンとしては例えば、ジメチルベンジルアミン、2,4,6-トリスジメチルアミノメチルフェノール等の第三級アミノ基含有化合物やこれらの変性品や、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール化合物やこれらの変性品等が挙げられる。その他ポリアミンとしてはジシアジミド、アジピン酸ジヒドラジド等が挙げられる。酸無水物としては例えば、1官能性として無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸やこれらの変性品が挙げられ、2官能性として無水ビロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸やこれらの変性品が挙げられる。フェノール樹脂としては例えば、ノボラック型のフェノール樹脂、レゾール型のフェノール樹脂等が挙げられる、ポリメルカアタンとしては例えば、チオグリコール酸と多価アルコールとの縮合物やポリサルファイト等が挙げられる。ルイス酸錫体としては例えば三フッ化ホウ素のアミン錫体などが挙げられる。これらの硬化剤は一種または二種以上と組み合わせてもよい。好ましくはポリアミン系硬化剤である。ポリアミン系硬化剤の添加量は、含有しているエポキシ基と当量であることが好ましい。本発明の水性樹脂分散体を用いた場合、配合量が多いポリアミン系硬化剤であっても、コンタクト性が損なわれることはない。

【0023】本発明の水性樹脂分散体を硬化剤を用いて硬化させるとき、例えば接着剤として応用する場合被着体に塗布する前に両者を混合してもよく、また一方の被着体に本発明の水性樹脂分散体を塗布し、もう一方の被着体に硬化剤を塗布し、該両被着体の塗布面を重ね合わ

せて混合する方法も用いることができる。特に後者の方法は可使時間の延長をはかることができる利点がある。

【0024】本発明の水性樹脂分散体の硬化は常温または加熱により水を揮散した後、常温で硬化を進めてもよく、また加熱により硬化を進めてもよい。また、水を揮散せずに被着体を張り合わせ、常温または加熱により硬化を進めてもよい。本発明の水性樹脂分散体には必要に応じてタッキファイヤー、ゴム成分を添加してもよい。タッキファイヤーとしては例えば、ロジン系、ロジン誘導体系、テルペン樹脂系、テルペン誘導体系等の天然系タッキファイヤーや、石油樹脂系、スチレン樹脂系、クマロンインデン樹脂系、フェノール樹脂系、キシレン樹脂系等の合成系タッキファイヤー等が挙げられる。これらのタッキファイヤーは水分散または水溶液の形で加えることが好ましい。ゴム成分としては例えば、液状ニトリルゴム、シリコンゴム等が挙げられる。また、硬化性能をさらに向上させるためにメラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などのアミノ樹脂を添加してもよい。また、殺菌剤、防腐剤、消泡剤、可塑剤、pH調整剤等を添加してもよい。

【0025】本発明の水性樹脂分散体は、接着剤、粘着剤はもとより、塗料、印刷インキ、ガスパリヤ性包装材料、加工紙、繊維加工剤、建築材料などに使用することができる。接着剤としては例えば、木材、合板、パーティクルボード、石膏ボード、鉄、アルミ等の金属、プラスチックフィルム、アラスチックフォーム、アラスチックの不織布、皮革、木綿、麻等の布、ガラス繊維、ガラス布、FRP等の接着が挙げられる。粘着剤分野としては例えばテープ、ラベル、壁紙、床材等が挙げられ、塗料分野としては例えばコンクリート、木材、金属、フロアポリッシュ等が挙げられ、繊維加工剤としては例えば不織布、カーペット、電気植毛布、積層布、タイヤコード等が挙げられ、建築材料としては例えばシーリング材、ラテックスセメント、防水材等が挙げられる。

【0026】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。なお、特に指定のない限り部は重量基準とする。

【0027】

【実施例1～12及び比較例1～5】

40 (1) エマルジョンの調整

(実施例1～12のエマルジョンの調整) 表1に示すラジカル重合性モノマーとエポキシ樹脂の混合物100部に、エマルゲン950(花王(株)製 ポリオキシエチレンノルフェニルエーテル)の25%水溶液8部、レノールWZ(花王(株)製 ポリオキシエチレンノルフェニルエーテル硫酸ナトリウム)の25%水溶液4部、過硫酸アンモニウム0.2部、蒸留水43部を添加し、ホモミキサーで攪拌を行いプレ乳化物を作製した。このプレ乳化物に、pHが7になるよう水酸化ナトリウムの10%水溶液を添加した。別に攪拌機付きプラスコ

に蒸留水40部、エマルゲン950の25%水溶液2部を仕込み、80℃に昇温し、過硫酸アンモニウム0.1部を水5部に溶解したものを添加する。これに、前記アレ乳化物を4時間かけて連続滴下する。その後過硫酸アンモニウム0.05部を水5部に溶解したものを添加し、同温度で1時間重合を続けた。その後30℃以下まで冷却して固形分50%のエマルションを得た。重合後の粘度、およびエマルション乾燥後のTgを表1に併せて示す。

【0028】(比較例1~5のエマルションの調整)表2に示すラジカル重合性モノマーとエポキシ樹脂の混合物を実施例と同様の方法で乳化重合を行い、エマルションを得た。重合後の粘度、およびエマルション乾燥後のTgを表2に併せて示す。比較例5はアレ乳化物のpHを7にしないで重合を行い、重合後にpHを7に調節した。アレ乳化物のpHは4であった。

(2) 評価方法および評価結果

a. 硬化剤との配合

実施例例1~12、比較例1~5で得たエマルションに市販の硬化剤アンカミン2075(A. C. I. ジャパンリミテド製 变性脂環式ポリアミン 添加量エポキシ樹脂に対して40phr)、アンカミン1769(A. C. I. ジャパンリミテド製 变性脂肪族ポリアミン 添加量エポキシ樹脂に対して25phr)、2-メチルイミダゾール(添加量エポキシ樹脂に対して5phr)を表3、表4に示す割合で攪拌混合し配合品を得た。

【0029】b. 接着性能の評価

上記配合品を下記に示す方法で、接着性能の評価を行った。その結果を表5~6に示す。

塗布・接着

増粘剤で配合品の粘度を5000cpsに調整した後、ワイヤーバー#75を用いて合板および1インチ幅の9号キャンバスに塗布し、20℃で20分乾燥させる。その後配合品が乾燥した面を張り合わせ、4.5kgのローラーを2回往復させた。

【0030】初期接着強さ

張り合わせた後20℃で1時間放置したサンプルを用い、テンション引っ張り試験機で180°ハクリ強さを測定した。2.0kg/inch以上を合格と判定する。引っ張り速度は50mm/minとした。

養生後接着強さ

張り合わせた後20℃で7日放置したサンプルを用い、テンション引っ張り試験機で180°ハクリ強さを測定した。4.0kg/inch以上を合格と判定する。引っ張り速度は50mm/minとした。

【0031】耐熱性

張り合わせた後20℃で7日放置したサンプルを、60℃雰囲気下で200gの重りを90°方向に引っ張り、24時間放置後に重りが落下しなければ合格とし、落下の場合不合格と判定した。重りはキャンバス側に付けた。

c. 貯蔵安定性評価

エマルションのみを50℃のオーブンに2週間放置し、放置後の初期接着強さを測定した。結果を表7に示す。放置前後の初期接着強さの変化率が80%以上を合格と判定する。

【0032】

【表1】

11

12

| | 実施例 | | | | | | | | | | | |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| エポキシ樹脂A | 20 | 40 | 60 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | | | 20 |
| B | | | | | | | | | | 30 | | |
| C | | | | | | | | | | | 30 | |
| D | | | | | | | | | | | | 20 |
| S t | 24 | 18 | 12 | 12 | 26 | 14 | 18 | 24 | 18 | 21 | 21 | 18 |
| MMA | | | | | | 4 | | | | | | |
| E A | | | | | | | 20 | | | | | |
| n-B A | 53 | 49 | 27 | 45 | 32 | 49 | 29 | | 49 | 47 | 47 | 40 |
| 2-EHA | | | | | | | 34 | | | | | |
| MAA | 3 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| HEMA | | | | | | | | 1 | | | | |
| 粘度 (C P S) | 4000 | 3500 | 3500 | 3600 | 4500 | 5000 | 4500 | 3800 | 3000 | 3800 | 3900 | 3500 |
| T g (°C) | -18 | -20 | -22 | -34 | -3 | -15 | -8 | -18 | -20 | -16 | -14 | -16 |

エポキシ樹脂A：旭チバ(株)製 アラルダイトAER260

ビスフェノールA型 エポキシ当量190

エポキシ樹脂B：旭チバ(株)製 アラルダイトAER280

ビスフェノールA型 エポキシ当量250

エポキシ樹脂C：旭チバ(株)製 アラルダイトAER6071

ビスフェノールA型 エポキシ当量450

エポキシ樹脂D：ダウケミカル日本(株)製 D. E. N. 438

フェノールノボラック型 エポキシ当量180

S t：ステレン、MMA：メチルメタクリレート、E A：エチルアクリレート

n-B A：n-ブチルアクリレート、2-EHA：2-エチルヘキシルアクリレート

MAA：メタクリル酸、HEMA：ヒドロキシエチルメタクリレート

【0033】

【表2】

* 【0034】

【表3】

| | 比較例 | | | | |
|------------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| エポキシ樹脂A | 10 | 80 | 40 | 40 | 40 |
| S t | 27 | 6 | 12 | 32 | 18 |
| n-B A | 60 | 13 | 48 | 28 | 40 |
| MAA | 3 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 粘度 (C P S) | 4500 | 3000 | 3400 | 5000 | 2500 |
| T g (°C) | -16 | -24 | -44 | 14 | -22 |

40

*

13

14

| | A | 1A | 2A | 3A | 4A | 5A | 6A | 7A | 8A | 9A | 10A | 11A | 12A | 13A | 14 |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 実施例 1 | 100 | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | 100 | | | | | | | | | | | | 100 | 100 |
| 3 | | | 100 | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | 100 | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | 100 | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | 100 | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | 100 | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | 100 | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | 100 | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | 100 | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | | | 100 | | | | |
| 12 | | | | | | | | | | | | 100 | | | |
| 硬化剤 1 | 4 | 8 | 12 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 6 | 6 | 8 | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | | 5 | |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | 1 |

硬化剤 1: アンカミン 2075

硬化剤 2: アンカミン 1769

硬化剤 3: 2-メチルイミダゾール

【0035】

【表4】

* 【0036】

【表5】

| | B | 1B | 2B | 3B | 4B | 5 |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|---|
| 比較例 1 | 100 | | | | | |
| 2 | | 100 | | | | |
| 3 | | | 100 | | | |
| 4 | | | | 100 | | |
| 5 | | | | | 100 | |
| 硬化剤 1 | 2 | 16 | 8 | 8 | 8 | |

30

*

| | A | 1A | 2A | 3A | 4A | 5A | 6A | 7A | 8A | 9A | 10A | 11A | 12A | 13A | 14 |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| 初期接着強さ | 3.1 | 2.9 | 2.7 | 2.6 | 2.6 | 2.7 | 2.6 | 2.3 | 2.7 | 2.8 | 2.6 | 2.5 | 2.9 | 2.8 | |
| 養生後接着強さ | 5.0 | 6.5 | 8.0 | 6.0 | 6.4 | 6.3 | 6.3 | 5.8 | 5.5 | 6.0 | 6.0 | 7.5 | 6.2 | 5.8 | |
| 耐熱性 | 合格 | |

【0037】

【表6】

15

| | B 1 | B 2 | B 3 | B 4 | B 5 |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 初期接着強さ | 3.2 | 1.5 | 1.4 | 0.7 | 2.8 |
| 養生後接着強さ | 9.5 | 8.0 | 4.0 | 1.0 | 6.5 |
| 耐熱性 | 不合格 | 合格 | 不合格 | 不合格 | 合格 |

*【0038】
【表7】

16

| * | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 5 |
|-------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 実施例 | | | | | | | | | | | | | |
| 比較例 | | | | | | | | | | | | | |
| 貯蔵安定性 | 90 | 95 | 90 | 85 | 90 | 85 | 80 | 85 | 95 | 90 | 90 | 85 | 20 |

【0039】

【発明の効果】本発明から得られる水性の樹脂分散体は、乳化重合中のpHが5~8に調整された結果、貯蔵中の変化もなく、貯蔵前後の接着力の変化がない。ま

※た、従来のエポキシ樹脂との組合わせによるエマルションに比べ相溶性が良好であるため、コンタクト性が良好でありかつエポキシ樹脂による硬化もスムーズに進行するので溶剤系クロロブレン接着剤と同等の性能を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C 09 D 163/10識別記号
PKS

内整理番号

F I

技術表示箇所